

Catalizador de hierro cerovalente y magnetita para la reacción de Fenton

Tolentino Vázquez Sandy, López Martínez Marco Antonio*, Barceló Quintal Icela Dagmar,
Solís Correa Hugo Eduardo, García Albortante Julisa

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, Cd. De México

*Autor para correspondencia: hsoliscorrea@yahoo.com.mx

Recibido:

26/febrero/2020

Aceptado:

28/octubre/2020

Palabras clave:

Fenton,
heterogéneo,
Fe(0)

Keywords:

Fenton,
heterogeneous,
Fe(0)

RESUMEN

Actualmente se investiga la reacción de producción de radicales $\text{HO}\cdot$ a partir de H_2O_2 con el catalizador de Fe^{2+} inmovilizado en un sustrato sólido por impregnación o por Fe^{2+} incluido en óxidos mixtos de Mn, Fe, Co o Ni. Se ha preparado un catalizador muy eficiente mediante la reducción por hidrogenación del hierro presente en la magnetita $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ creando así un sistema de $\text{Fe}^0\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$. El propósito de este trabajo es evaluar la actividad catalítica de tipo Fenton de mezclas mecánicas de Fe^0 con magnetita, usando como testigo la degradación del colorante índigo carmín. Se estudió la actividad de los catalizadores preparados con Fe^0 y magnetita en diferentes proporciones, la influencia de la cantidad de peróxido, de la temperatura, de la concentración del ácido y del peso del catalizador. Los resultados sugieren que las muestras de Fe^0 espontáneamente oxidado a FeO son eficientes para realizar la catálisis.

ABSTRACT

The reaction of production of $\text{HO}\cdot$ radicals from H_2O_2 is currently investigated with the Fe^{2+} catalyst immobilized on a solid substrate by impregnation or by Fe^{2+} included in mixed oxides of Mn, Fe, Co or Ni. A very efficient catalyst has been prepared by hydrogenation reduction of the iron present in the $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetite thus creating a $\text{Fe}^0\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ system. The purpose of this work is to evaluate the Fenton-type catalytic activity of mechanical mixtures of Fe^0 with magnetite, using as a control the degradation of the indigo carmine dye. The activity of the catalysts prepared with Fe^0 and magnetite in different proportions, the influence of the amount of peroxide, temperature, acid concentration and catalyst weight were studied. The results suggest that samples of Fe^0 spontaneously oxidized to FeO are efficient for catalysis.

Introducción

En 1894 H.J.H. Fenton encontró que era posible la mineralización completa del ácido tartárico en solución acuosa ácida utilizando peróxido de hidrógeno H_2O_2 y sales de Fe^{2+} como catalizador en fase homogénea. Haber y Weiss mostraron que el efecto catalítico se debe a la formación del radical libre hidroxilo HO^\bullet , el segundo agente oxidante más poderoso, después del flúor:



Se ha demostrado que la oxidación con radicales hidroxilo mineraliza prácticamente cualquier compuesto orgánico y, por lo tanto, es útil para el tratamiento de aguas contaminadas (Bautista et al., 1993). Desde las primeras aplicaciones se observó algunas desventajas del proceso Fenton “homogéneo”: el pH de trabajo es muy bajo y el efluente del proceso debe ser nuevamente neutralizado para reincorporarlo a las aguas superficiales, la reacción produce iones hidroxilo HO^- que conduce a la formación de hidróxidos insolubles con los iones ferrosos y férricos que, aunque no son contaminantes, su separación es difícil por la finura de sus granos. Recientemente se creó la estrategia de usar el Fe^{2+} en forma de un compuesto insoluble como catalizador “heterogéneo”. Muchas formulaciones del catalizador heterogéneo se prepararon con base en óxido ferroso FeO , algunas veces impregnado en algún soporte como carbón vegetal activado (May et al., 2017) o sobre arcillas (Navalon et al., 2010) o como un compuesto insoluble con FeO superficial (Costa et al, 2006). Costa et al (2008) y Xu y Wang (2011) prepararon catalizadores con base en hierro cerovalente/magnetita preparados por reducción controlada con $\text{H}_2(\text{g})$ o con LiBH_4 . Estos catalizadores resultaron ser altamente eficientes, probablemente por las dimensiones del Fe^0 que facilita la transferencia de electrones sobre el hierro férrico según las reacciones

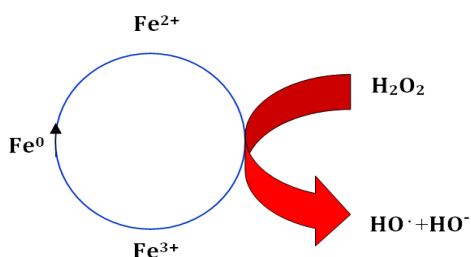
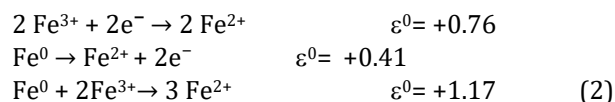


Figura 1. Ciclos de óxido/reducción en el catalizador Fe^0 /magnetita.

En este trabajo se estudia el comportamiento de dos catalizadores sólidos finamente divididos, hierro en polvo Fe^0 y magnetita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ de mezclas mecánicas de Fe^0 con magnetita con el objeto de observar si es posible llevar a cabo los procesos previstos en las reacciones 1 y 2 tal que se cumplan los ciclos descritos en la figura 1.

Metodología

Reactivos y soluciones

Hierro metálico 325 mallas, Merck, artículo 3819 Magnetita, Iron (II, III) oxide, Aldrich 310069, Índigo carmín, Sigma 5700, Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 al 30%, Fermont 56002 H_2SO_4 , J.T. Baker 9681-05 La solución de índigo carmín se preparó a 100 ppm, $2.099 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 609 \text{ nm}$, Absorbancia = 1.7, curva de calibración $C(\text{ppm}) = 58.225 \text{ Abs}$, $R^2 = 0.9902$.

Se prepararon mezclas Fe^0 /magnetita: mezcla A = 50% Fe^0 , mezcla B = 70% Fe^0 , y mezcla C = 80% Fe^0 . Cada mezcla fue comprimida a 11 ton/cm² en una pastilladora clásica de preparación de muestras para el equipo de IR por transmitancia.

La solución de trabajo debe contener al sustrato (índigo carmín, IC), peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico (para obtener un pH de aproximadamente 3) y, opcionalmente un catalizador sólido que fue hierro cerovalente (Fe^0), magnetita o sus mezclas comprimidas. Cada solución de trabajo contuvo 50 mL de solución con 100 mg/L de índigo carmín (IC), 0.1 mL H_2O_2 equivalentes a $8.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (a menos que se especifique algún cambio), 0.1 mL H_2SO_4 equivalentes a $4.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$, para dar una solución con un pH de aproximadamente 3 (a menos que se indique algún cambio).

Los experimentos cinéticos fueron monitoreados mediante la absorbancia a 609 nm. Se utilizaron celdas de plástico de 1x1x5 cm. La conversión se obtuvo mediante la fórmula $\text{Conv} = 1 - A_t/A_0$ donde A_0 y A_t corresponden a las absorbancias de las alícuotas (5 mL) tomadas en los tiempos 0 y t. Las alícuotas fueron centrifugadas para sedimentar posibles materiales en suspensión. A menos que se indique el cambio, los experimentos cinéticos se corrieron a temperatura ambiente, $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

En las gráficas que se exhiben a continuación, el eje de las abscisas será el tiempo y las ordenadas corresponden a la conversión. En todos los casos se exhiben los comportamientos hasta los 30 minutos, aunque en los experimentos se trató de llevar la reacción hasta el 100% de conversión.

En las gráficas que se exhiben a continuación, el eje de las abscisas será el tiempo y las ordenadas corresponden a la conversión. En todos los casos se exhiben los comportamientos hasta los 30 minutos, aunque en los experimentos se trató de llevar la reacción hasta el 100% de conversión.

Resultados y discusión

Para medir el efecto de la cantidad de peróxido utilizado, se corrieron 3 experimentos en los que se mantuvo constante la cantidad de catalizador Fe^0 , 0.1 g, sin ajustar el pH, variando la cantidad adicionada de peróxido. Se calculó la cantidad estequiométrica de peróxido y resultó ser equivalente a 0.156 mL de peróxido al 30%, y las otras adiciones fueron 0.1 y 0.01 mL. El comportamiento cinético se muestra en la figura 2. Como se espera, la velocidad de degradación es consistente con la cantidad de peróxido añadido.

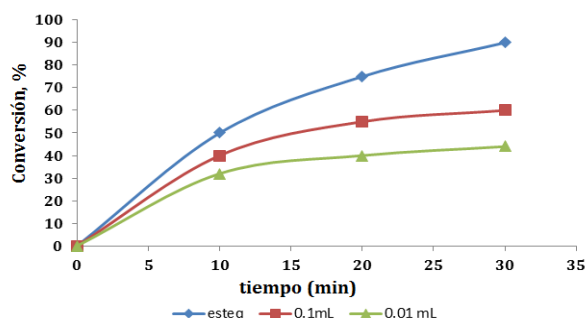


Figura 2. Efecto de la variación del peróxido sobre la cinética de la reacción.

Se estudió el efecto del ajuste del pH inicial monitoreando dos muestras, una igual a la que contuvo 0.1 mL de peróxido y 0.1 g de Fe^0 , sin ajustar el pH y la otra igual, pero con la adición del ácido. Se observa que el pH inicial es un factor esencial para el desarrollo óptimo de la reacción, lográndose prácticamente el 100% de conversión en aproximadamente 20 minutos, como se puede observar en la figura 3.

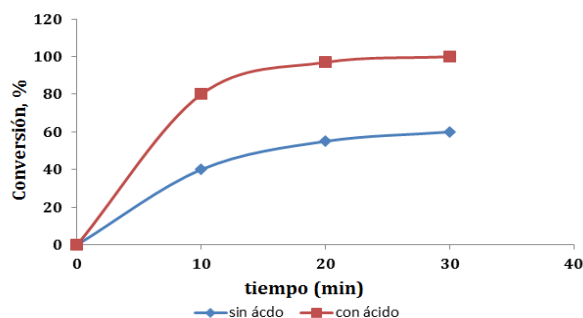


Figura 3. Efecto del ajuste del pH inicial.

Queda claro que, al igual que en las reacciones homogéneas de Fenton, el ajuste de la acidez inicial es indispensable.

Para observar el comportamiento de cada catalizador, Fe^0 o magnetita, fueron desarrollados 3 experimentos, todos con 0.1 mL de peróxido y pH ajustado. En dos de ellos se comparó el comportamiento del Fe^0 con el de la magnetita, aportando 0.01 g en cada caso y se observó que el Fe^0 es más activo. En el tercer experimento se aumentó a 0.1 g la aportación del Fe^0 y la conversión llega a prácticamente el 100% en 20 minutos. Ver la figura 4.

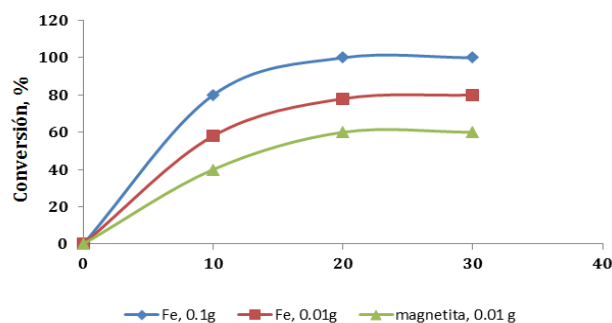


Figura 4. Actividad de los catalizadores primarios.

A las mezclas comprimidas de los dos catalizadores sólidos se le denominarán "compositos". Esto solamente para hacer notar que los catalizadores primarios son polvos impalpables de origen. Las pastillas tuvieron 1 cm de diámetro y 0.1 mm de grueso, pero son muy frágiles, así que se usó la pedacería resultante de la compresión. En todos los casos se usó 0.0177 g de compuesto. En la figura 5 se observa que la actividad catalítica depende de la proporción de Fe^0 presente. En la figura 4 se observó que el catalizador Fe^0 es más activo que la magnetita y, por lo tanto, no es sorprendente que el compuesto más rico en Fe^0 sea más activo. Se hace notar que la forma de la curva %Conversión vs tiempo es la única que es diferente de todas las obtenidas.

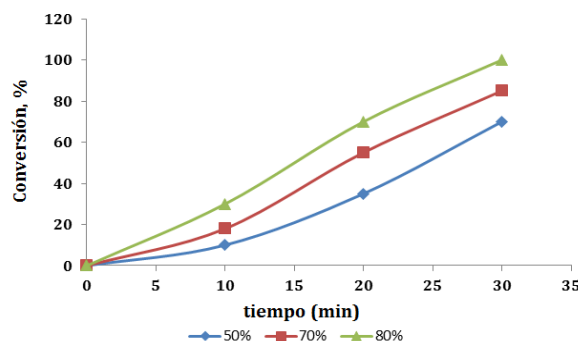


Figura 5. Actividad catalítica de los compositos.

Dado que los compositos son sólidos filtrables, lavables y secables, son susceptibles de volver a ser utilizados (turnover). El composito con el 80% de Fe^0 fue utilizado varias veces. En la figura 6 se observa el comportamiento de las reacciones que utilizaron la misma masa de composito, 0.0177 g, en cinéticas sucesivas. Puede notarse la pérdida de la eficiencia catalítica en la medida en que aumenta el número de veces que se repite el uso del catalizador.

Finalmente se estudió el efecto de la temperatura sobre la reacción. Los experimentos con las mismas cantidades de sustrato, oxidante, ácido y catalizador de Fe^0 , fueron llevados a cabo a 22 y a 64°C. El avance de las reacciones se observa en la figura 7. Puede notarse el poco efecto de la temperatura, dado que ambas reacciones alcanzaron el 100% de conversión a los 10 minutos de iniciada la reacción.

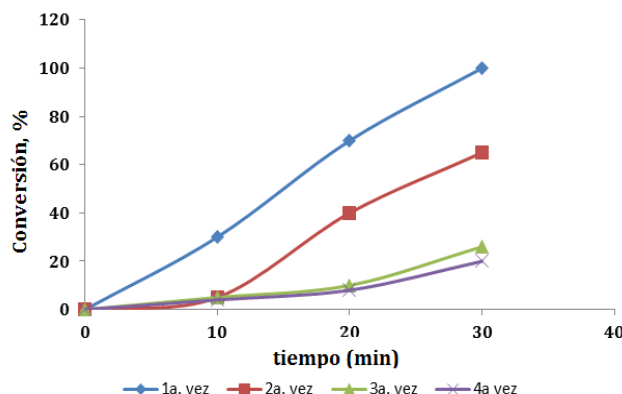


Figura 6. Cinética de las reacciones Fenton usando varias veces la misma masa del mismo composito.

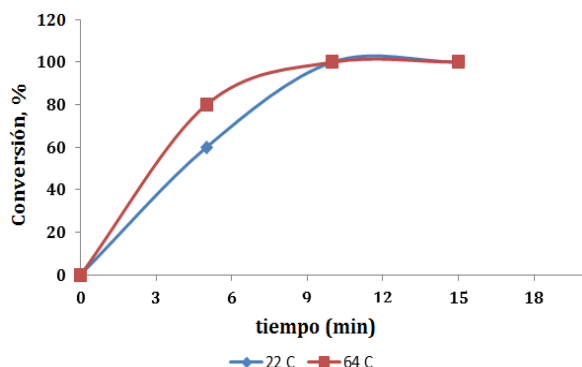


Figura 7. Efecto de la temperatura.

En la tabla 1, se presenta el resumen de las condiciones experimentales de las pruebas y sus resultados. El número de la izquierda se refiere al conjunto de réplicas

realizadas para el mismo conjunto de condiciones experimentales.

Las primeras pruebas fueron estudios tentativos y condujeron a conversiones muy pobres, por lo que los resultados significativos se obtuvieron a partir de las pruebas numeradas como 8. En la última columna de esta tabla se incluye un índice Conversión/30 minutos para poder observar rápidamente las condiciones experimentales que conducen a las pruebas más eficientes.

Tabla 1. Condiciones experimentales de las pruebas y resultados.

No	H ₂ O ₂ (mL)	Medio ácido**	Fe ⁰ (g)	Magnetita (g)	C=Conv a 30 %	C/30
8	0.1	no	0.1		60	2.00
9	*	no	0.1		90	3.00
10	0.01	no	0.1		44	1.40
11	0.10	si	0.1		100	3.30
12	0.10	no	0.1		75	2.60
13	0.10	si	0.001		95	3.17
14	0.10	si		0.001	60	2.00
15	0.10	si***	0.014	0.003	95	3.17
16	0.10	si***	0.012	0.005	80	2.66
17	0.10	si***	0.009	0.009	70	2.33
18	0.10	si***	0.014	0.003	65	2.17
19	0.10	si***	0.014	0.003	26	0.87
20	0.10	si***	0.014	0.003	20	0.66
21	0.10	si	0.1		100	3.30
22	0.10	si	0.1		100	3.30

*Estequiométrico, 0.1156 mL

**pH ≈ 3, 0.1 mL H₂SO₄ diluido, equivalente a 0.0023 mL de H₂SO₄ 18M aforado a 10 mL.

***compositos comprimidos, en el experimento 15, 80% Fe⁰; en el 16, 70% de Fe⁰ y en el 17, 50% de Fe⁰. El peso total de composito en escamas fue 0.0177 g

****Se usó el mismo composito del 80% de Fe⁰ varias veces, en el experimento 18 se usó por segunda vez, en el 19 se usó por tercera vez y en el 20, por cuarta.

*****El experimento 21 se realizó a 22°C, el siguiente a 64°C

Conclusiones

No se encuentra una razón válida para esperar que el Fe^0 sea catalizador de la reacción de Fenton. Su actividad catalítica se debe seguramente a que se trata de una muestra añeja, oxidada superficialmente y el catalizador heterogéneo sea el óxido ferroso FeO superficial. Este catalizador es más activo que la magnetita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ seguramente porque la superficie del primero es más rica en Fe^0 que la superficie del segundo, aunque ambos sólidos son polvos impalpables.

En la práctica de las reacciones de Fenton en fase homogénea se observa que la reacción es prácticamente instantánea y generalmente al 100% de conversión (Bautista et al., 2008). No así las reacciones en fase heterogénea, aunque parecen ser un poco más lentas las reacciones con compuestos de hierro impregnados (Navalon et al., 2010) que las que usan catalizadores

masivos como las que aquí se presentan y las de Costa et al. (2008). Las gráficas que se presentan en este trabajo describen las reacciones hasta los 30 minutos, aunque en el laboratorio obtuvimos datos a veces hasta por 120 minutos.

Como se espera, la velocidad de degradación es consistente con la cantidad de peróxido añadido. También queda claro que, al igual que en las reacciones homogéneas de Fenton, el ajuste de la acidez inicial es indispensable. Cuando se usan los catalizadores primarios, la velocidad de conversión depende de la masa del catalizador. Cuando se usan los compositos, la velocidad depende de la proporción de Fe^0 , usando la misma masa del catalizador.

Se aprovecha que los compositos son pastillas obtenidas por compresión y que pueden ser filtradas, lavadas y secadas para ser reutilizadas. En la figura 6 de muestra la rápida pérdida de la actividad catalítica debida al reuso. Esto se entiende por el hecho de que la oxidación con peróxido convierte al FeO , catalizador, en Fe_2O_3 , no catalizador, según la reacción 1: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\cdot$, y que la reacción 2: $\text{Fe}^0 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{FeO}$ tiene una velocidad despreciable, lo que es común en las reacciones con reactivos sólidos a la temperatura ambiente.

No es fácil predecir el comportamiento de la reacción de Fenton con respecto a la temperatura. La teoría de la cinética química predice que todas las reacciones aumentan de velocidad al aumentar la temperatura, pero por el otro lado las reacciones con radicales libres son poco dependientes de la temperatura. Lo que se observa es que solamente al inicio de la reacción se muestra una dependencia, pero a los 10 minutos ambas reacciones ya llegaron a la conversión completa.

Referencias

- Bautista P., Mohedano A.F., Zoco J.A., Rodríguez J.J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewater treatment. *Journal of the Chemical Technology and Bioechnology*, 83(10), 1323-1338.
- Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., Fabris J.D., Ardisson R. J. D. A., Rios R. R. V. A., Silva C. N. Lago R. M., (2006). Novel active heterogeneous Fenton systems based on $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$ (M=Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on reactivity toward H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Material, B*, 129, 171-178.
- Costa R.C.C., Moura F.C.C., Ardisson J.D., Fabris J.D., Lago R.M. (2008). Highly active heterogeneous Fenton-like system based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B, Environmental*, 83(1-2), 133-139.
- Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J of the Chemical Soc. Transactions*, 66, 899-910.
- May-Marrufo A.A., Méndez Novelo R.I., Barceló-Quintal I.D., Solís Correa H.E., Giacomán-Vallejo G. (2017). Leachate treatment by heterogeneous Fenton on activated carbon substrate with Fe^{2+} impregnated. *Journal of Environmental Protection*, 8, 524-539.
- Navalon S., Alvaro M., García H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysis based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B, Environmental*. 99(1-2), 1-26.
- Xu L., Wang J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nano particulate zero-valent iron for removal of 4-chloro 3-methyl phenol. *Journal of hazardous materials* 186, 1, 256-264.